

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068556 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 79/08, B82B
1/00, C08J 3/09, C08K 3/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001030

(22) 国際出願日: 2005年1月20日 (20.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-011899 2004年1月20日 (20.01.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区
霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 株式会社ピーアイ
技術研究所 (PI R&D CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2360002 神
奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 榊原 陽一
(SAKAKIBARA, Youichi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つ
くば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技
術総合研究所内 Ibaraki (JP). 徳本 園 (TOKUMOTO,
Madoka) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園
1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合
研究所内 Ibaraki (JP). ロジン オレクシー (ROZHIN,
Oleksiy) [UA/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-
1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究
所内 Ibaraki (JP). 片浦 弘道 (KATAURA, Hiromichi)
[JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki
(JP). ソー ウィンモー (SOE, Win Maw) [MM/JP]; 〒
2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5 株式
会社ピーアイ技術研究所横浜テクニカルセンター
内 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 大野 聖二, 外(OHNO, Seiji et al.); 〒1006036
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル
36階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBON NANOTUBE-DISPERSED POLYIMIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ分散ポリイミド組成物

(57) Abstract: A solvent-soluble polyimide composition in which carbon nanotubes are uniformly dispersed can be obtained by mixing a carbon nanotube dispersed solution which is composed of carbon nanotubes, an amide polar organic solvent, and a nonionic surfactant and/or a polyvinylpyrrolidone (PVP) into an organic solvent mixture of a solvent-soluble polyimide.

(57) 要約:

カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒、並びに、非イオン性界面活性剤及び/又はポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液を、溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒混合液に混合することにより、カーボンナノチューブが均一に分散した溶剤可溶ポリイミド組成物を得ることができる。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2005/068556 A1

明細書

カーボンナノチューブ分散ポリイミド組成物

技術分野

- 5 本発明は、カーボンナノチューブが均一に分散されたポリイミドに関する。特に、アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン（PVP）にカーボンナノチューブを分散させた混合液を用いて得られる、カーボンナノチューブが均一に分散されたポリイミドに関する。

背景技術

- 10 ポリイミドは、1963年にデュポン社によって開発された絶縁性及び機械的特性に優れた超耐熱性樹脂であり、また、高機能性も有しており、各種電子材料、機械材料へ応用されている。

- 一方、カーボンナノチューブは、近年発見された直径がカーボンファイバーよりも細い1ミクロン以下の六角網目状のシート状の構造がチューブの軸に平行になつて管を形成したものであり、そのユニークな機械的、電気的、熱的特性が注目されている。
- 15

- カーボンナノチューブは、六角網目のチューブの数によって、多層のもの（マルチウォール・カーボンナノチューブ、「MWNT」と呼ばれる）から単層のもの（シングルウォール・カーボンナノチューブ、「SWNT」と呼ばれる）まで
- 20 ある。このようなカーボンナノチューブは、特に、SWNTはナノコンポジットとして利用した場合、強力な機械的強度の向上が期待され、しかも、導電性が向上するなど極めて有利な特性が期待されている。

- したがって、ポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散することができれば、カーボンナノチューブの有する機械的、電気的、熱的特性とポリイミドの有する機械的、熱的、化学的特性の相乗作用により、極めて優れた特性が得られることが期待できる。
- 25

しかしながら、一般に、カーボンナノチューブを用いたナノコンポジットは上述した利点を有するにもかかわらず、カーボンナノチューブ相互の凝集力（ファンデルワールスの力）によって、カーボンナノチューブが束状及び縄状になって

しまうため、カーボンナノチューブを樹脂に均一に分散させることは極めて困難であった。特に、カーボンナノチューブの原子レベルでの滑らかな表面が基材に対する親和性を低下する要因となっている（特開平7-102112号及び米国特許5,502,143号明細書参照）。

- 5 このようなカーボンナノチューブの高分子材料への分散性を改善するために様々な試みが報告されている。従来から行われているフィラーの分散方法としては、攪拌、超音波処理、混練等の機械的な処理と、微粒子表面への化学的処理とを組み合わせるのが主であった。機械的な処理のうちで混練としてはセラミックスの微粒子を用いたビーズミル装置やボールミル装置、三本ローラーなど様々な
- 10 装置が用いられる。しかしながら、機械的な処理では、これらの装置を用いた混練が必要となり、また、カーボンナノチューブが損傷しやすいという欠点を有する。

- そこで、カーボンナノチューブの凝集を防ぎ安定した分散液を確保した後、この分散液ごと高分子材料マトリックスに混合し分散することが行われている。この
- 15 ような分散液を調製する方法を大別すると、（1）酸処理によってカーボンナノチューブの表面に親水性の官能基を導入することによって各種溶媒への分散性を向上させ、分散液をポリマー溶液と混合することによってコンポジット化する方法と、（2）界面活性剤やカーボンナノチューブに吸着する特定のポリマーによってCNTをコーティングして各種溶媒に分散する方法がある。

- 20 前者の例としては、強酸と超音波を利用してSWCNTを短く分断する方法がある。例えば、カーボンナノチューブ表面を化学的に修飾し、エポキシ樹脂に対する親和力の向上を図る試みも報告されているが必ずしも十分な分散性を得ていない。また、化学修飾法においては、強力な酸化反応でナノチューブを最初に切断するためナノチューブが損傷してしまうという欠点を有する（NANO LETTERS Vol. 3, No. 8, 2003, 1107-1113参照）。
- 25 TTTERS Vol. 3, No. 8, 2003, 1107-1113参照）。

 後者の例として、エポキシ樹脂において、非イオン性の界面活性剤であるポリオキシエチレン8ラウリル（ $C_{12}EO_8$ ）がカーボンナノチューブの分散剤として機能することも報告されている。これは、 $C_{12}EO_8$ の有するオキシエチレンによる親水性部と炭化水素による疎水性部が炭素の分散性に寄与するというもので

ある。つまり、疎水性部が炭素と相互作用し、同時に、親水性部が水素結合によってエポキシ樹脂と相互作用するというものである。しかしながら、このような界面活性剤の添加によって、カーボンナノチューブの分散性の一定の向上は図れたものの、まだ、十分な分散性は得られていないことが報告されている (Chem. Mater. 2000, 12, 1049-1052 参照)。

さらに、別の研究では、エポキシ樹脂基材に対して、カーボンナノチューブを分散させる手法として、非イオン系界面活性剤 (Tergitol NP7) を用いて超音波処理することが提案されている。しかし、この場合においても、カーボンナノチューブの配合量を増加させると、カーボンナノチューブが凝集してしまい、均一な分散が得られない旨報告されている (Carbon 41, 2003, 797-809 参照)。

以上のような方法によって、ある程度カーボンナノチューブの分散が高められた例もあるが、まだ十分な分散性が得られていないのが現状であった。特に、これらの方法をポリイミドへ応用した場合、カーボンナノチューブの分散は十分でなかった。

一方、従来のポリイミドは、一般的に溶剤に溶解することが困難であり、ナノコンポジットとして利用する際、ナノ粒子を混合、分散させることが困難であるという問題を有する。最近では、このようなポリイミドの溶剤に対する難溶性を改善するために、3成分系、4成分系のポリイミドが開発されてきている。例えば、ラクトンを利用する2成分系触媒を用いる方法が開発された。溶媒はN-メチルピロリドンと少量のトルエンを用い、180℃で加熱重合される方法である。

また、ブロック共重合により製造されたポリイミドは溶媒に可溶であることが知られている。すなわち、ポリイミドは酸ジ無水物と芳香族ジアミンの縮合物であるが、酸ジ無水物と芳香族ジアミンの組み合わせ方法、分子量及び分子量分布等を調整することによって、溶剤に可溶なものとするができる。例えば、低沸点を有する2成分系触媒の存在下で溶媒を加熱することにより、有機溶媒に溶解するポリイミドが製造できる。この方法では、ポリイミドと2成分系触媒の特別な除去処理をすることなく、継続的な添加技術に基づくイミド化反応によって4以上の構成要素を有する溶剤に可溶なポリイミドが製造できる (米国特許5,

502, 143号明細書参照)。

発明の開示

カーボンナノチューブを分散したポリイミドは、その優れた特性が期待されつつも、カーボンナノチューブ相互の凝集力、及び表面の親和力の低さから、十分な分散性が得られない。また、カーボンナノチューブ表面を化学的に修飾して親和性を高める方法では、強力な酸化反応によってナノチューブが損傷してしまい、期待されたナノチューブの機能が得られないという欠点が存在する。

一方、ポリイミドは機械的性質、絶縁性、耐熱性に優れた有用な樹脂であり、そのナノコンポジットへの応用も期待されるにもかかわらず、一般に、有機溶媒に難溶であるため、ナノ微粒子を混合、分散することが困難であり、特に、カーボンナノチューブを均一に分散させることは困難であった。また、通常、ポリイミドは熱可塑性でないため他の高分子材料によるナノコンポジットの製造の際に行われる混練によるカーボンナノチューブの分散も採用することは困難である。

したがって、本発明の目的は、カーボンナノチューブを損傷することなく、カーボンナノチューブがポリイミドに均一に分散したカーボンナノチューブ分散高分子材料を提供することにある。

本発明は、非イオン性界面活性剤のカーボンナノチューブに対する分散剤としての機能及びポリビニルピロリドン (PVP) のカーボンナノチューブに対するラッピング効果に着目しつつ、該非イオン性界面活性剤及び/又はポリビニルピロリドン (PVP) をアミド系極性有機溶媒、特に、NMP (Nメチルピロリドン) 及び/又はジメチルアセトアミド (DMAC) に溶解させると、アミド系極性溶媒を単独で用いた場合に比較して、はるかに優れた分散剤としての機能を発揮し、溶剤に可溶なポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散できることを見出したものである。

ポリイミドは、2成分系、3成分系、4成分系等のポリイミドがあるが、一般に、3成分系のポリイミドは溶剤に可溶なものが多く、さらに4成分系のものは溶解度が増加する。溶剤に可溶なポリイミドとしては、芳香族ポリイミドが好ましい。また、ブロック共重合ポリイミドは、一般的に溶剤に可溶である。したがって、本発明においては、好ましくは、芳香族系のブロック共重合ポリイミドの

有機溶媒に溶解する性質を利用してカーボンナノチューブの分散を行う。

本発明は、具体的には、次の構成からなる。

- (1) カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒、並びに非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液を溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒に混合することにより得られたカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
5
- (2) アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン（NMP）及び／又はジメチルアセトアミド（DMAC）であることを特徴とする上記（1）に記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- 10 (3) 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤であることを特徴とする上記（1）又は（2）のに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- (4) 溶剤に可溶なポリイミドが、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンから得られる3成分系以上のポリイミドであることを特徴とする上記（1）ないし（3）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- 15 (5) カーボンナノチューブ分散液中の非イオン性界面活性剤の配合量が0.005～5重量%であることを特徴とする上記（1）ないし（4）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- (6) カーボンナノチューブ分散液中のポリビニルピロリドン（PVP）の配合量が0.1～10重量%であることを特徴とする上記（1）ないし（5）のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
20
- (7) アミド系極性有機溶媒及び非イオン系界面活性剤混合溶液に、強撹拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とする、カーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。
- 25 (8) アミド系極性有機溶媒及び非イオン系界面活性剤混合溶液に、強撹拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、さらにポリビニルピロリドン（PVP）を混合し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。
- (9) アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）の混合溶液に、

強攪拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

- 5 (10) カーボンナノチューブ分散液をフィルターによりろ過処理した後、ポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とする上記(8)ないし(10)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

(11) カーボンナノチューブ分散液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後フィルターによるろ過処理を行うことを特徴とする上記(8)ないし(10)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

- 10 本発明で用いられるアミド系極性有機溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン(NMP)などのいずれも用いることができるが、特に好ましくは、N-メチルピロリドン(NMP)及び/又はジメチルアセトアミド(DMAC)を用いることができる。これらは、多くの有機物(低級炭化水素を除く)、無機物、極性ガス、天然および高分子樹脂を溶かすことができる。
- 15 本発明で使用される溶剤可溶ポリイミドは、これらのアミド系極性有機溶媒に溶解することができる。したがって、カーボンナノチューブをこれらの溶媒に均一に分散することができれば、その分散液に溶剤可溶ポリイミドを溶かすことによってカーボンナノチューブが均一に分散した溶剤可溶ポリイミドを得ることができる。
- 20

- 本発明で用いられる非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン系、多価アルコールと脂肪酸エステル系、この両者を併せ持つ系のいずれであってもよいが、特に好ましくは、ポリオキシエチレン系のものが用いられる。ポリオキシエチレン系界面活性剤の例としては、脂肪酸のポリオキシエチレン・エーテル、
- 25 高級アルコールのポリオキシエチレン・エーテル、アルキル・フェノール・ポリオキシエチレン・エーテル、ソルビタン・エステルのポリオキシニチレン・エーテル、ヒマシ油のポリオキシエチレン・エーテル、ポリオキシ・プロピレンのポリオキシエチレン・エーテル、脂肪酸のアルキロールアמידなどがある。多価アルコールと脂肪酸エステル系界面活性剤の例としては、モノグリセライト型界

面活性剤、ソルビトール型界面活性剤、ソルタピン型界面活性剤、シュガーエステル型界面活性剤などがある。

これら非イオン性界面活性剤の添加量は、カーボンナノチューブの配合量、配合するアミド系極性有機溶媒の種類によって適宜定めることができるが、一般には、0.005～10重量%であれば、カーボンナノチューブの十分な分散効果を得ることができる。0.005%以下であると、カーボンナノチューブに対する界面活性剤の量が不足するために、一部のナノチューブは凝集して沈殿物が生じてしまう。また、10重量%以上であると、界面活性剤分子の溶媒中での分子回転が困難になるために、疎水性のナノチューブ表面に十分な量の界面活性剤の疎水部が吸着することが出来なくなり、微細なナノチューブの分散には不都合である。また、カーボンナノチューブの配合量を0.005～0.05%にした場合、非イオン性界面活性剤の配合量は、0.01～5重量%がよい。

本発明で用いられるカーボンナノチューブには、多層のもの（マルチウォール・カーボンナノチューブ、「MWNT」と呼ばれる）から単層のもの（シングルウォール・カーボンナノチューブ、「SWNT」と呼ばれる）まで、それぞれ目的に応じて使うことができる。

本発明においては、好ましくは、シングルウォール・カーボンナノチューブが用いられる。用いるSWNTの製造方法としては、特に制限されるものではなく、触媒を用いる熱分解法（気相成長法と類似の方法）、アーク放電法、およびレーザー蒸発法、HiPco法（High-Pressure carbon monoxide process）等、従来公知のいずれの製造方法を採用しても構わない。

以下に、レーザー蒸着法により、本発明に好適なシングルウォール・カーボンナノチューブを作成する手法について例示する。原料として、グラファイトパウダーと、ニッケルおよびコバルト微粉末混合ロッドを用意した。この混合ロッドを665hPa（500 Torr）のアルゴン雰囲気下、電気炉により1,250℃に加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調波パルス照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、シングルウォール・カーボンナノチューブを作製した。

以上の作製方法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度、レーザーの波長等を変更しても差し支えない。また、レーザー蒸着法以外の作製法、例えば、CVD法やアーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラーレン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製されたシングルウォールナノチューブを使用しても差し支えない。

また、カーボンナノチューブの配合量は、使用目的によっても異なるが、分散性が得られる限り特に限定されるものではない。SWNTを用いて、NMP及びポリオキシエチレン系の界面活性剤の混合溶液に分散した場合、最大0.05%まで分散することができる。

本発明でいう強力攪拌とは、超音波処理、超振動処理などによって行う攪拌をいう。好ましくは、超音波処理が用いられる。本発明で使用する超音波は、20kHz、150W及び28kHz、140Wを用い、約1時間処理することによって良好な分散効果を得ることができたが、本発明の超音波の条件はこれに限定されるものではない。配合されるカーボンナノチューブの量、アミド系極性有機の種類等によって、適宜、定めることが可能である。

本発明に用いられるポリイミドは、溶剤に可溶なものでなければならない。一般に、ポリイミドは溶剤に難溶であり、通常のポリイミドでは、カーボンナノチューブを均一に分散することは困難である。したがって、本発明では、酸ジ無水物と芳香族ジアミンの組み合わせ方法、分子量及び分子量分布によって溶剤に対する溶解性を調整することによって、あらかじめ溶剤に可溶なポリイミドを準備することが重要である。一般に、3成分系のポリイミドは溶剤に可溶なものが多く、更に4成分系にすると溶解度が増す。このような溶剤に可溶なポリイミドとしては、芳香族ポリイミド又は脂肪族ジアミンから得られる3成分以上のポリイミドが用いられる。芳香族ポリイミドとしては、好ましくは、ブロック共重合芳香族ポリイミドが用いられる。

ブロック共重合ポリイミドを製造する方法としては、例えば、米国特許明細書第5,502,143に開示されているように、低沸点を有する2成分系触媒の存在下で極性溶媒中の酸ジ無水物と芳香族ジアミンを加熱反応させ、さらにジア

ミンを添加して継続的にイミド化反応を行うことによってブロック共重合ポリイミドが製造できる。その際、触媒と極性溶媒は加熱蒸発によって自然に除去することができる。

例えば、使用する酸ジ無水物と芳香族アミンがそれぞれ5種、10種である場合、下式で表記される4成分系ポリイミドは理論上2,500種生成することが可能である。

(A1-B1) (A2-B2) (A:酸ジカルボン酸、B:ジアミン)

このようなブロック共重合ポリイミドは、有機溶媒に可溶であるというだけでなく、分子量、分子量分布の測定がGPCによって測定可能であり、ポリマーの再現性が良い。その溶液は室温で長時間保存できるという利点も有する。また、4成分系にして、溶媒を用い、逐次反応によって規則的に配列したブロック共重合体となり、改質が可能であり、感光性、低誘電性、接着性、電着性、寸法安定性など用途に応じて、多種多様のブロック共重合ポリイミドを提供することができる。

この際、2成分系触媒としては、 γ -バレロラクトン-ピリジン、 γ -バレロラクトン-N-メチルモルホリン、クロトン酸N-メチルモルホリン及びクロトン酸ピリジンが挙げられるが、好ましくは、 γ -バレロラクトン-ピリジン又はクロトン酸N-メチルモルホリンが使用される。

本発明のポリイミドの好ましい製造方法は、例えば、ラクトンと塩基の複合触媒の存在下、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを反応させてイミドオリゴマーとし、ついでテトラカルボン酸ジ無水物及び/又はジアミンを添加して（全テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比は、1.05-0.95である）反応する方法である。このようにして合成したブロック共重合ポリイミド溶液は、保存安定性が良い。密閉容器中では、室温で数ヶ月から数年安定的に保存が可能である。

この際、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物との重縮合反応は、通常、有機溶媒中で実施される。この反応系の有機溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N,N-ジメチルエトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタ

ム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、1-オキシド（スルホランともいう）等を挙げることができる。前記重縮合反応における反応原料の濃度は、通常、5-40重量%である。

また、ラクトンとしては、通常バレロラクトン、塩基としてはピリジン又はN-
5-メチルモルホリンが使用される。ラクトンは、酸ジ無水物に対して0.05-0.3モル使用する（上記米国特許5502143号明細書）。

本発明に用いられる芳香族テトラカルボン酸ジ無水物としては、ピロメリット酸ジ無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2,3,2',3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパンジ無水物、2,2-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）プロパンジ無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテルジ無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エーテルジ無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホンジ無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）スルホンジ無水物、4,4'-{2,2,2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン}ビス（1,2-ベンゼンジカルボン酸無水物）、9,9-ビス{4-（3,4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル}フルオレンジ無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジ無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物、5-（2,5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物を用いることができる。

本発明で用いられる芳香族ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスル

- ホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,2-ビスアニリノエタン、
 3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル
 エーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ビ
 ス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシフ
 5 エニル)スルホン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス
 (4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フ
 エニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフ
 ルオロプロパン、2-ニトロ-1,4-ジアミノベンゼン、3,3'-ジニトロ
 -3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロ
 10 キシ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、0-トリ
 ジンスルホン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、2,5
 -ジアミノトルエン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,
 2-ビス(トリフルオロ)-メチルベンジジン、2,2-ビス-(4-アミノフ
 エニル)プロパン、2,2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘ
 15 キサフルオロプロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ビス-
 (4-アミノフェニル)プロパン、1,5-ジアミノナフタレン、9,9-ビス
 (4-アミノフェニル)フルオレン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)ア
 ントラセン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン等
 を用いることができる。
- 20 本発明で用いられる脂肪族ジアミンとしては、N-メチル-2,2'-ジアミノ
 ジエチルアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テ
 トラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、シスタミン、1,2-ビス(2-アミ
 ノエトキシ)エタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-
 ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ビ
 25 ス(4-アミノシクロヘキシル)メタンを用いることができる。

本発明で使用されるフィルターは、ガラス繊維フィルター、メンブランフィル
 ターなどが用いられる。その際、保留粒子径は、目的に応じて適宜定めることが
 できる。保留粒子径とは、JIS 3801で規定された硫酸バリウムなどを自
 然ろ過したときの漏洩粒子径により求めたものであるが、実質的には、フィルタ

一の平均孔径に相当する。例えば、光散乱の低減を利用した光学機器に応用する場合、フィルターの保留粒子径は小さいほどよいが、一般には保留粒子径0.1～2.0 μm 、好ましくは0.1～1.0 μm のものをを用いることができる。

5 本発明で用いられるカーボンナノチューブ分散溶媒には、ポリビニルピロリドン(PVP)を混合してもよい。ポリビニルピロリドンは、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有することが知られている。したがって、本発明におけるカーボンナノチューブ分散液に混合することにより、カーボンナノチューブの凝集及び再凝集が防止される効果を有するものと考えられる。

10 カーボンナノチューブ分散溶媒中のポリビニルピロリドンの配合量は、カーボンナノチューブの配合量によって適宜定めることができるが、好ましくは0.1～10重量%とするとよい。

15 以上のように製作されたカーボンナノチューブを、NMP(N-メチルピロリドン)溶媒並びに非イオン系界面活性剤混合溶媒及び／又はポリビニルピロリドン(PVP)混合溶媒に入れて混合し、超音波で処理して、カーボンナノチューブ分散溶媒を作製する。次に、これらのカーボンナノチューブ分散溶液を超遠心分離機又はガラス繊維ろ紙でろ過して、微細なカーボンナノチューブのみが分散した溶媒とする。ろ過は、カーボンナノチューブ分散液の段階で行ってもよいし、分散液をポリイミド混合有機溶媒と混合した後に行うこともできる。

20 ここで、ポリビニルピロリドリンはカーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブが凝集及び再凝集するのを防ぐ効果を有する。この分散溶媒をブロック共重合ポリイミドの有機溶媒、例えば、NMP溶液に混合する。得られた混合溶液は、例えば、基板上にスピンコートなどにより塗布した後、溶媒を蒸発させることによって薄膜化することができる。このようにして、本発明の
25 カーボンナノチューブ分散ブロック共重合ポリイミドが得られる。

本発明のカーボンナノチューブ分散ポリイミドには、目的に応じて、さらに充填剤を配合することが可能である。充填材としては、炭素繊維、金属被覆炭素繊維、カーボン粉末、ガラス繊維、モンモリナイトなどがあげられる。

本発明のカーボンナノチューブ分散ポリイミドには、目的に応じて、さらに、

その他の成分として、導電性付与材、難燃剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、可塑剤、熱安定化剤、酸化防止剤などを添加することができる。

- 5 発明にしたがって、カーボンナノチューブが均一に分散されたポリイミドを得ることができる。このようなカーボンナノチューブ分散ポリイミドは、マトリックス中での凝集等によって均一な分散が損なわれることがないために、機械的特性、透明性、耐熱性に優れ、各種用途への応用が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、具体的な実施例により、本発明のカーボンナノチューブ分散ポリイミドの作製方法を示す。

10 A. 溶剤に可溶なポリイミドの製造

- まず、本発明で用いられる溶剤可溶ポリイミドの製造方法は、芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族アミンとをほぼ等量用い、有機極性溶媒中でラクトン系触媒の存在下に150-220℃、好ましくは160-180℃に加熱して重縮合する。この重縮合反応時に生成する水は、トルエン、キシレン等と共に共沸
15 によって反応系外に除かれる。以下に、その具体的実施例を示す。

実施例1

- ガラス製のセパラブル三つ口フラスコを使用し、これに攪拌機、窒素導入管および冷却管の下部にストップコックを備えた水分受容器を取り付けた。窒素を流通させ、さらに攪拌しながら反応器をシリコン油浴中に漬けて加熱し反応を行った。反応温度はシリコン油浴の温度で表した。まず、フラスコにビスー（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテルジ酸二無水物（ODPA）62.04g（200ミリモル）、2, 4-ジアミノトルエン（DAT）12.22g（100ミリモル）、パレロラクトン3g（30ミリモル）、ピリジン4.7g（60ミリモル）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）300gおよびトルエン4
20 0gを入れ、室温で30分間攪拌し、次いで昇温し、180℃において1時間、200rpmで攪拌しながら反応を行った。反応後、トルエン-水留出分30mlを除いた。残留物を空冷して、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、29.42g（100ミリモル）、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（FDA）、69.69g（200ミリモ

ル)、NMP 350 gおよびトルエン40 gを添加し、室温で1時間攪拌(200 rpm)し、次いで昇温して180℃で1時間、加熱攪拌した。トルエン-水留出分15 mlを除き、以後は留出分を系外に除きながら、180℃で3時間、加熱および攪拌を行って反応を終了した。これにより20%ポリイミドワニスを得た。

実施例 2

ガラス製のセパラブル三つ口フラスコを使用し、これに攪拌機、窒素導入管および冷却管の下部にストップコックを備えた水分受容器を取り付けた。窒素を流通させ、さらに攪拌しながら反応器をシリコーン油浴中に漬けて加熱し反応を行った。反応温度はシリコーン油浴の温度で表した。まず、フラスコに3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、58.84 g(200ミリモル) 9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、104.53 g(300ミリモル)、バレロラクトン4 g(40ミリモル)、ピリジン6.3 g(80ミリモル)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)40 gおよびトルエン40 gを入れ、室温で30分間攪拌し、次いで昇温し、180℃において1時間、200 rpmで攪拌しながら反応を行った。反応後、トルエン-水留出分30 mlを除いた。残留物を空冷して、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、58.84 g(200ミリモル)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルスルホン、28.03 g(100ミリモル)、NMP 54.3 gおよびトルエン40 gを添加し、室温で1時間攪拌(200 rpm)し、次いで昇温して180℃で1時間、加熱攪拌した。トルエン-水留出分15 mlを除き、以後は留出分を系外に除きながら、180℃で3時間、加熱および攪拌を行って反応を終了した。これにより20%ポリイミドワニスを得た。

実施例 3

ガラス製のセパラブル三つ口フラスコを使用し、これに攪拌機、窒素導入管および冷却管の下部にストップコックを備えた水分受容器を取り付けた。窒素を流通させ、さらに攪拌しながら反応器をシリコーン油浴中に漬けて加熱し反応を行った。反応温度はシリコーン油浴の温度で表した。まず、フラスコに(ビスクロ

[2, 2, 2] オクター7-エンテトラカルボン酸二無水物 (BCD)、49.6 g (200ミリモル)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (p-DAD E)、20.02 g (100ミリモル)、バレロラクトン3 g (30ミリモル)、ピリジン4.7 g (60ミリモル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 300 g およびトルエン40 g を入れ、室温で30分間攪拌し、次いで昇温し、180℃において1時間、200rpm で攪拌しながら反応を行った。反応後、トルエン-水留出分 30 ml を除いた。残留物を空冷して、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、29.42 g (100ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (m-DADE)、20.02 g (100ミリモル)、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (Bis-AP-AF)、36.63 g (100ミリモル) NMP 280 g およびトルエン40 g を添加し、室温で1時間攪拌 (200rpm) し、次いで昇温して180℃で1時間、加熱攪拌した。トルエン-水留出分 15 ml を除き、以後は留出分を系外に除きながら、180℃で3時間、加熱および攪拌を行って反応を終了した。これにより20%ポリイミドワニスを得た。

実施例 4

実施例1と同様の装置に5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物52.85 g (200ミリモル)、N-メチル-2, 2'-ジアミノジエチルアミン11.72 g (100ミリモル)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン27.44 g (100ミリモル)、バレロラクトン3 g (30ミリモル)、ピリジン4.7 g (60ミリモル)、 γ -ブチロラクトン340 g 及びトルエン40 g を入れ、室温で30分攪拌した。次いで昇温して、180℃で3時間、200rpmで攪拌しながら反応を行った。反応後、共沸した水及びトルエンを除いた。これにより20%のポリイミドワニスを得た。

実施例 5

実施例1と同様の装置に5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-

- メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 52.85 g (200ミリモル)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン 27.44 g (100ミリモル)、パレロラクトン 3 g (30ミリモル)、ピリジン 4.7 g (60ミリモル)、 γ -ブチロラクトン 200 g 及びトルエン 40 g を入れ、室温で 30 分攪拌し、次いで昇温して、180℃で 1 時間、200 rpm で攪拌しながら反応を行った。反応後トルエン及び水を除き、室温まで冷却した。次いで、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン 14.82 g (100ミリモル)、 γ -ブチロラクトン 150 g 及びトルエン 40 g を入れ、180℃で 3 時間、加熱攪拌し、生成した水及びトルエンを除去した。これにより 20% のポリイミドワニスを得た。

実施例 6

- 実施例 1 と同様の装置に 1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物 42.02 g (200ミリモル)、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン 14.22 g (100ミリモル)、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン 14.82 g (100ミリモル)、パレロラクトン 3 g (30ミリモル)、ピリジン 4.7 g (60ミリモル)、 γ -ブチロラクトン 255 g 及びトルエン 40 g を入れ、室温で 30 分攪拌した。次いで昇温して、180℃で 3 時間、200 rpm で攪拌しながら反応を行った。反応後、共沸した水及びトルエンを除いた。これにより 20% のポリイミドワニスを得た。

20 B. カーボンナノチューブ分散液の製造

次に、本発明で用いられるカーボンナノチューブ分散液の製造方法の実施例を示す。

実施例 7

- SWNT (3mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 (30 g) と非イオン性界面活性剤 Triton X-100 (30mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理した。次に、この分散溶液をガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μ m) で濾過し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た (「カーボンナノチューブ分散液 A」という)。

実施例 8

SWNT (3mg) を、DMAC (ジメチルアセトアミド) 溶媒 (30g) と非イオン性界面活性剤 Triton X-100 (30mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20kHz) で1時間処理した。次に、この分散溶液をガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径0.5 μ m) で濾過し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た (「カーボンナノチューブ分散液B」という)。

実施例 9

SWNT (3mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 (30g) と非イオン性界面活性剤 Triton X-100 (30mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20kHz) で1時間処理した。次に、この混合溶媒に、平均分子量36万のポリビニルピロリドン (PVP) 粉末200mgを加え、攪拌溶解した後、50℃で12時間熟成した。次に、この分散溶液をガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径0.5 μ m) で濾過し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た (「カーボンナノチューブ分散液C」という)。

実施例 10

SWNT (3mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 (30g) と非イオン性界面活性剤 Tween 60 (30mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20kHz) で1時間処理した。次に、この分散溶液を超遠心分離機により処理し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た (「カーボンナノチューブ分散液D」という)。

実施例 11

SWNT (3mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 (30g) と平均分子量130万のポリビニルピロリドン (150mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20kHz) で1時間処理した。次に、この分散溶液をガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径0.5 μ m) で濾過し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た (「カーボンナノチューブ分散液E」という)。

実施例 12

上記実施例7ないし11で得られたカーボンナノチューブ分散液AないしE (30g) と、上記実施例1ないし6で得られた溶剤可溶ポリイミドの有機溶媒混合溶液 (30g) を混合攪拌したところ、それぞれ黒色に着色した均一な溶液

を得た。混合溶液が適度な粘度となるようにNMP溶媒を真空中で一部蒸発させた後、混合溶液の一部をガラス基板上に垂らしてドクターブレード法により展開し、NMP溶媒を蒸発させることにより薄膜を形成した。それぞれの薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、ナノチューブの凝集体は観察されなかった。また、顕
5 微ラマン測定および可視・近赤外光吸収スペクトル測定を行ったところ、ナノチューブのラマンシグナルおよび光吸収が検出された。このように、SWNTを溶剤可溶ポリイミドに均一に分散できることが確認できた。

以上のように、上記実施例4ないし8で得られたカーボンナノチューブ分散液AないしEは溶剤に可溶なポリイミドに均一に分散することは可能であった。
10 しかしながら、同様のカーボンナノチューブ分散液AないしEを用いても、溶剤に不溶なポリイミドではカーボンナノチューブ分散液を混合することはできない。このような溶剤に不溶なポリイミドの場合、前駆体であるポリアミック酸が溶剤に可溶な場合がある。そこで、次の比較例1では、ポリイミド状態では溶剤に不溶であるが、溶剤に可溶な前駆体であるポリアミック酸へのカーボンナノチュー
15 ブの分散を試みたが、均一に分散することはできなかった。

比較例1

カーボンナノチューブ分散液A（30g）と、ポリアミック酸ワニスPyer-ML（RC5019）（無水ピロメリット酸PMDAとビス（4-アミノフェニル）エーテルODAの化合物）15%NMP溶液（30g）を混合攪拌したが、
20 溶液中でカーボンナノチューブが凝集し、均一な溶液を得ることができなかった。この溶液のNMP溶媒を蒸発させ、さらにポリアミック酸が脱水反応によりポリイミドに変化するまで加熱したが、カーボンナノチューブをこのポリイミド中に均一に分散することは困難であった。

次に、本発明のカーボンナノチューブ分散液以外の組成の分散液を用いて、溶
25 剤に可溶なポリイミドに対する混合を試みたが、比較例2～4のように、分散液自体カーボンナノチューブが均一に分散されていないため、やはり均一に分散することは困難であった。

比較例2

SWNT（1mg）を、アセトン10gおよびアセトン10gと非イオン系界

面活性剤Triton X-100 (10mg) の混合溶媒それぞれに入れて混合し、超音波 (20 kHz) で1時間処理したところ、超音波処理終了後、両者とも溶液は黒濁せずカーボンナノチューブが凝集した沈殿物が生じてしまい、上記実施例1~3で得られたいずれの溶剤に可溶なポリイミドに分散することは困難であった。

比較例 3

SWNT (1mg) を、ジメチルスルフォキシド10gおよびジメチルスルフォキシド10gと非イオン系界面活性剤Triton X-100 (10mg) の混合溶媒それぞれに入れて混合し、超音波 (20 kHz) で1時間処理したところ、超音波処理終了後、両者とも溶液は黒濁せずカーボンナノチューブが凝集した沈殿物が生じてしまい、上記実施例1~3で得られたいずれの溶剤に可溶なポリイミドに分散することは困難であった。

比較例 4

SWNT (1mg) を、2-プロパノール10gおよび2-プロパノール10gと非イオン系界面活性剤Triton X-100 (10mg) の混合溶媒それぞれに入れて混合し、超音波 (20 kHz) で1時間処理したところ、超音波処理終了後、両者とも溶液は黒濁せずカーボンナノチューブが凝集した沈殿物が生じてしまい、上記実施例1~3で得られたいずれの溶剤に可溶なポリイミドに分散することは困難であった。

以上のように、本発明で特定されるカーボンナノチューブ分散溶液を溶剤に可溶なポリイミド、特にブロック共重合芳香族ポリイミドに混合することによって、はじめてカーボンナノチューブが均一に分散したポリイミドが得ることができる。

請求の範囲

1. カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒並びに非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散
- 5 溶液を溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒混合液に混合することにより得られたカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
2. アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン（NMP）及び／又はジメチルアセトアミドであることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- 10 3. 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
4. 溶剤に可溶なポリイミドが、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンから得られる3成分以上のポリイミドであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
- 15 5. カーボンナノチューブ分散液中の非イオン性界面活性剤の配合量が0.005～5重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
6. カーボンナノチューブ分散液中のポリビニルピロリドン（PVP）の配合量が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記
- 20 載のカーボンナノチューブ分散ポリイミド。
7. アミド系極性有機溶媒及び非イオン系界面活性剤混合溶液に、強攪拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とする、カーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。
- 25 8. アミド系極性有機溶媒及び非イオン系界面活性剤混合溶液に、強攪拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、さらにポリビニルピロリドン（PVP）を混合し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。
9. アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）の混合溶液に、

強撈拌処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

10. カーボンナノチューブ分散液をフィルターによりろ過処理した後、ポリイミド混合有機溶媒に混合することを特徴とする請求項8又は9に記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

11. カーボンナノチューブ分散液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後フィルターによるろ過処理を行うことを特徴とする請求項8ないし10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散ポリイミドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/08, B82B1/00, C08J3/09, C08K3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L79/00-08, B82B1/00, C08J3/09, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-167667 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0052], [0065], [0081]; examples (Family: none)	1-11
P, A	JP 2004-115788 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025], [0036] to [0039], [0043] to [0047]; examples (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2005 (07.04.05)Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001030

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/076724 A1 (EIKOS, INC.), 03 October, 2002 (03.10.02), Column 11, line 14 to column 12, line 8; examples; Claims & US 2003/122111 A1 & EP 1392500 A1 & JP 2004-526838 A & JP 2005-8893 A	1-11
A	WO 02/100931 A1 (EIKOS, INC.), 19 December, 2002 (19.12.02), Claims & EP 1409574 A1 & US 2003/8123 A1 & JP 2005-500648 A	1-11
A	WO 03/060035 A1 (COGNITEK MANAGEMENT SYSTEMS, INC.), 24 July, 2003 (24.07.03), Examples; Claims & US 2003/151030 A1 & US 2004/206941 A1 & US 2004/69454 A1	1-11
A	US 5502143 A (PI MATERIAL RESEARCH LABORATORY), 26 March, 1996 (26.03.96), Column 5, lines 41 to 56; examples; Claims & JP 7-157560 A & JP 6-192420 A & EP 604319 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L79/08, B82B1/00, C08J3/09, C08K3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L79/00-08, B82B1/00, C08J3/09, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JICST ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2004-167667 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.06.17, 特許請求の範囲, [0052], [0065], [0081], 実施例 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2004-115788 A (東レ・デュポン株式会社) 2004.04.15, 特許請求の範囲, [0022] - [0025], [0036] - [0039], [0043] - [0047], 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 02/076724 A1 (EIKOS, INC.) 2002.10.03, 第11欄第14行目	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	— 第 1 2 欄第 8 行目, EXAMPLES, CLAIMS & US 2003/122111 A1 & EP 1392500 A1 & JP 2004-526838 A & JP 2005-8893 A	
A	WO 02/100931 A1 (EIKOS, INC.) 2002.12.19, CLAIMS & EP 1409574 A1 & US 2003/8123 A1 & JP 2005-500648	1-11
A	WO 03/060035 A1 (COGNITEK MANAGEMENT SYSTEMS, INC.) 2003.07.24, EXAMPLES, CLAIMS & US 2003/151030 A1 & US 2004/206941 A1 & US 2004/69454 A1	1-11
A	US 5502143 A (PI MATERIAL RESEARCH LABORATORY) 1996.03.26, 第 5 欄第 4 1 - 5 6 行目, EXAMPLES, CLAIMS & JP 7-157560 A & JP 6-192420 A & EP 604319 A1	1-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.